

アルカリ蓄電池

発明の背景技術

1. 発明の属する分野

本発明は、アルカリ蓄電池に関する。

2. 関連する背景技術

電槽を用いる密閉型アルカリ蓄電池は、大きな出力が必要とされる電源、たとえば、電気自動車やハイブリッド自動車の電源などに用いられることが多い。このような密閉型アルカリ蓄電池では、電解液やガス成分が電槽を透過して漏出すると、特性が大きく低下してしまう。このような漏出を防止するために、通常、金属からなる電槽が用いられている。

しかしながら、金属からなる電槽は、自由な形状に加工することが難しく、また、重いという問題がある。一方、樹脂からなる電槽は、加工が容易で軽いが、水蒸気や酸素ガスや水素ガスなどが電槽を透過しやすいという問題がある。特に、水素吸蔵合金を用いるニッケル・水素蓄電池では、水素が電槽を透過することによって電槽内の水素が減少すると、正極と負極との容量バランスがくずれ、特性が大きく低下してしまう原因となる。

このような問題を解決するため、樹脂からなる電槽の表面に金属層を形成する方法が提案されている（特許第3049854号の公報）。しかしながら、この方法では、電槽の表面に金属層が露出しており、短絡の危険性などを考慮すると好ましくない。

発明の要約

このような状況に鑑み、本発明は、樹脂を主な材料とする電槽を備え、特性の低下が少ないアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明の第1のアルカリ蓄電池は、電槽と前記電槽内に配置された極板群とを備えるアルカリ蓄電池であって、前記電槽が、樹脂ケースと前記樹脂ケースの内面および外面から選ばれる少なくとも1つの面上に

形成された樹脂からなるコート層とを備え、前記コート層の材料である前記樹脂の水素透過係数が $1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であることを特徴とする。このアルカリ蓄電池では、水素透過係数が低い樹脂からなるコート層を形成しているため、電槽内から外部に水素ガスなどが透過することを抑制でき、特性の低下を抑制できる。

なお、水素透過係数は一般的な方法を用いて測定できる。この明細書の実施例に記載されている水素透過係数の値は、JIS-K7126のA法で定義されている方法を用い且つ試験温度を 40°C に設定して測定した値である。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記樹脂が、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリルおよびポリ塩化ビニリデンからなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂であることが好ましい。これらの樹脂は、水素透過係数が十分に低いため好ましい。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記樹脂ケースが、ポリプロピレンとポリフェニレンエーテルとのポリマアロイからなることが好ましい。この構成によれば、強度、成形性、耐薬品性および耐候性に優れる樹脂ケースが得られる。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記コート層の厚さが、 $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記コート層の水素透過度が、 $1 \times 10^{-11} \text{ mol} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であることが好ましい。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記コート層が、前記樹脂ケースの外面に形成されていてもよい。また、上記アルカリ蓄電池では、前記少なくとも1つの面上に形成された多層膜を備え、前記多層膜が前記コート層を含んでもよい。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記多層膜が、インサート成形または2色成形によって前記樹脂ケースと一体化された多層膜であることが好ましい。この構成によれば、前記多層膜と前記樹脂ケースとの密着性を高めることができる。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記多層膜が、耐水性樹脂からなる表面層を含むことが好ましい。この構成によれば、高湿における電池特性の低下が特に少ないアルカリ蓄電池が得られる。

上記第1のアルカリ蓄電池では、前記多層膜が、前記樹脂ケースと接する面に

、前記樹脂ケースを構成する樹脂と同じ樹脂を含む層を備えることが好ましい。
この構成によれば、多層膜が樹脂ケースから剥離することを抑制できる。

また、本発明の第２のアルカリ蓄電池は、電槽と前記電槽内に配置された極板群とを備えるアルカリ蓄電池であって、前記電槽が、樹脂ケースと前記樹脂ケースの内面および外面から選ばれる少なくとも１つの面上に形成された多層膜とを備え、前記多層膜が、樹脂からなる表面層と前記表面層と樹脂ケースとの間に配置された金属層とを含むことを特徴とする。このアルカリ蓄電池では、樹脂ケースの表面に形成された多層膜中の金属層によって、電槽内から外部に水素ガスなどが透過することを抑制できるため、特性の低下が少ないアルカリ蓄電池が得られる。

上記第２のアルカリ蓄電池では、前記多層膜が、前記金属層と前記樹脂ケースとの間に配置された樹脂層をさらに含むことが好ましい。そして、この樹脂層は、前記樹脂ケースを構成する樹脂と同じ樹脂を含むことが好ましい。この構成によれば、金属層と樹脂ケースとが剥離することを防止できる。

上記第２のアルカリ蓄電池では、前記多層膜が、インサート成形によって前記樹脂ケースと一体化された多層膜であることが好ましい。

上記第２のアルカリ蓄電池では、前記樹脂ケースが、ポリプロピレンとポリフェニレンエーテルとのポリマアロイからなることが好ましい。

上記第２のアルカリ蓄電池では、前記金属層がアルミニウムからなることが好ましい。この構成によれば、軽量で比較的安価なアルカリ蓄電池が得られる。

以上のように本発明のアルカリ蓄電池は、樹脂を主な材料とする電槽本体と、電槽本体をコートするコート層とを備え、コート層の水素透過係数が小さい。樹脂を主な材料とする電槽本体を用いることによって、安全性が高く、軽く、自由な形状のアルカリ蓄電池を容易に製造できる。また、水素透過係数が小さいコート層を備えることによって、特性の低下を抑制できる。本発明は、ニッケル・水素蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池といったアルカリ蓄電池に適用できる。

図面の簡単な説明

図１Ａは本発明のアルカリ蓄電池の一例の上面を示し、図１Ｂはその側面を示

す。

図 2 は、図 1 に示したアルカリ蓄電池の一部断面を示す。

図 3 は、図 1 に示したアルカリ蓄電池の極板群の断面を示す。

図 4 は、本発明のアルカリ蓄電池の電槽本体の一例について、一部断面を示す。

図 5 は、本発明のアルカリ蓄電池の電槽本体について、他の一例の一部断面を示す。

図 6 は、本発明のアルカリ蓄電池の電槽本体について、その他の一例の一部断面を示す。

発明の詳細な説明

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

実施形態 1

実施形態 1 では、本発明のアルカリ蓄電池の一例を説明する。実施形態 1 のアルカリ蓄電池 10 の上面図を図 1 A に、側面図を図 1 B に示す。

アルカリ蓄電池 10 は、電槽本体 11 と、電槽本体 11 を密閉する蓋体 11 a とを含む電槽 12 を備える。蓋体 11 a には、安全弁 13、連通蓋 14 および温度センサ装着穴 15 が配置されている。電槽本体 11 には、2 つの端子 16 が配置されている。安全弁 13 は、電槽 12 の内部圧力が一定値以上になった場合に開状態になり、内部の気体を放出して電槽 12 の内部圧力を低下させる。電槽本体 11 の表面には、複数のアルカリ蓄電池 10 を密着させて配置したときの放熱性を高めるために、複数の突起が形成されている。図 1 A の線 I - I における断面図の一部を図 2 に示す。

電槽本体 11 の内部は、隔壁 11 b によって 6 つの空間に仕切られている。各空間には、極板群 20 と電解液（図示せず）とが配置されている。極板群 20 と電解液とは単電池 17 を構成する。すなわち、アルカリ蓄電池 10 は、6 つの単電池 17 を備える。各単電池 17 は、連通蓋 14 によって内圧が同じになるようになっている。

極板群 2 0 の断面図を図 3 に示す。極板群 2 0 は、セパレータ 2 1 と、セパレータ 2 1 を挟んで交互に積層された正極板 2 2 および負極板 2 3 と、正極板 2 2 に接続された集電板 2 4 と、負極板 2 3 に接続された集電板 2 5 とを備える。図 2 に示すように、集電板 2 4 および集電板 2 5 は、端子 1 6 または接続端子 2 6 に接続されている。単電池 1 7 の集電板 2 5 は、接続端子 2 6 を介して、隣接する単電池 1 7 の集電板 2 4 に接続される。これによって、各単電池 1 7 が直列に接続される。

セパレータ 2 1 には、一般的なセパレータを用いることができ、たとえば親水化処理されたポリプロピレン不織布を用いることができる。正極板 2 2 および負極板 2 3 には、アルカリ蓄電池に一般的に用いられる極板を適用できる。たとえば、正極板 2 2 は、活物質である水酸化ニッケルを含むペーストを導電性の支持体に塗布してシートを作製したのち、このシートを乾燥、圧延および切断することによって作製できる。また、負極板 2 3 は、水素吸蔵合金または水酸化カドミウムを含むペーストを導電性の支持体に塗布してシートを作製したのち、このシートを乾燥、圧延および切断することによって作製できる。

次に、電槽本体 1 1 について説明する。電槽本体 1 1 は、樹脂ケースと、樹脂ケースの内面および外面から選ばれる少なくとも 1 つの面上に形成された樹脂からなるコート層を備える。電槽本体 1 1 の一例として、樹脂ケースの外面にコート層が形成された電槽本体 4 1 の一部断面図を図 4 に示す。

図 4 を参照して、電槽本体 4 1 は、樹脂ケース 4 2 と、樹脂ケース 4 2 の外面に形成されたコート層 4 3 とを備える。樹脂ケース 4 2 は、樹脂からなるケースまたは樹脂を主な材料とするケースである。樹脂ケース 4 2 が厚いほど、強度が高く、ガス透過性が低くなるが、質量が大きくなる。また、樹脂ケース 4 2 が厚いと電池の放熱性が悪くなる。そのため、樹脂ケース 4 2 の平均厚さは、通常、1 mm ～ 3 mm 程度である。樹脂ケース 4 2 は、樹脂で形成でき、たとえば、ポリプロピレン (P P) 単体、または、ポリプロピレン (P P) とポリフェニレンエーテル (P P E) とのポリマアロイで形成できる。

コート層 4 3 は、樹脂 (以下、樹脂 A という場合がある) で形成できる。樹脂 A の水素透過係数は、 $1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であり

、好ましくは $1 \times 10^{-17} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下である。樹脂Aには、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアクリロニトリル（PAN）およびポリ塩化ビニリデン（PVC）からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂を用いることができる。コート層43の厚さは、 $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であり、好ましくは、 $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内である。なお、コート層43に、さらに他のコート層が積層されていてもよい。コート層43の水素透過度は、（水素透過度）＝（水素透過係数）／（厚さ）の式で表される。コート層43の水素透過度は、 $2 \times 10^{-10} \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下（より好ましくは、 $1 \times 10^{-11} \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下）であることが好ましい。

次に、電槽本体11の他の一例として、コート層を含む多層膜が樹脂ケースの外面に形成された電槽本体51について、図5を参照しながら説明する。この場合、電槽本体51は、樹脂ケース42と樹脂ケース42の外面に形成された多層膜53を備える。樹脂ケース42は、上述した樹脂ケース42と同じである。多層膜53は、樹脂ケース42側から順に配置された第1の層53a、第2の層53bおよび第3の層53cを備える。第1の層53aの材料には、樹脂ケース42との接着力が高い材料を用いることが好ましく、樹脂ケース42を構成する樹脂を含むことが好ましい。第1の層53aの厚さに特に限定はないが、たとえば $20 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ 程度である。第2の層53bは、上述したコート層43と同様の材料（樹脂A）からなり、同様の厚さである。第3の層53cは、耐候性および耐薬品性を有し、第2の層53bの保護のために形成される。表面層である第3の層53cは、耐湿性樹脂からなることが好ましく、たとえばポリプロピレン（PP）で形成できる。第3の層53cの厚さに特に限定はないが、たとえば $20 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ 程度である。なお、多層膜53は、水素透過係数が小さい第2の層53bを含んでいればよく、その層数に限定はない。

次に、蓋体11aについて説明する。蓋体11aは、樹脂ケース42と同様の材料で形成できる。蓋体11aの厚さに特に限定はないが、その平均厚さは、通常 $2 \text{mm} \sim 4 \text{mm}$ 程度である。蓋体11aにも、コート層43または多層膜53を形成することが好ましい。しかしながら、蓋体11aは、一般的に、樹脂ケー

ス42に比べて厚いため、コート層を形成しなくても水素などの透過は少ない。

本発明のアルカリ蓄電池では、電槽本体の全面に水素透過係数が低いコート層が形成されていることが好ましい。しかしながら、コート層が電槽本体の全面に形成されていなくても、樹脂ケースの厚さが薄く水素透過が起こりやすい部分にコート層が形成されていれば、十分な効果が得られる。

以下、本発明のアルカリ蓄電池の製造方法について説明する。本発明のアルカリ蓄電池は、電槽本体の製造方法を除いて一般的なアルカリ蓄電池の製造方法と同様である。したがって、電槽本体の製造方法について説明する。

まず、電槽本体41の製造方法について説明する。樹脂ケース42については、一般的な方法、たとえばインジェクション成形法などで形成できる。コート層43は、コート層43の材料である樹脂溶液を樹脂ケース42の外面に塗布したのち乾燥させることによって形成できる。なお、塗布と乾燥とを繰り返して行ってもよい。

次に、コート層が電槽本体の内面に形成されている電槽本体51の製造方法について説明する。電槽本体51は、インサート成形法や2色成形法で形成できる。具体的には、金型の内部に多層膜53を配置したのち、樹脂ケース42の材料である樹脂を射出して成形することによって、樹脂ケース42の内面に多層膜53が一体化された電槽本体51を製造できる。

以上のように、実施形態1のアルカリ蓄電池では、樹脂ケースと、樹脂ケースの表面に形成された水素透過係数が小さいコート層とを備える電槽本体を用いている。ここで、コート層が1層である場合の電槽本体の水素透過度は、以下の（式1）で表される。

（式1）・・・ $1 / (\text{電槽本体の水素透過度}) = 1 / (\text{樹脂ケースの水素透過度}) + 1 / (\text{コート層の水素透過度})$

したがって、水素透過度が低いコート層を形成することによって、電槽本体の水素透過度を大幅に低減することができる。なお、実施形態1では、水素透過度について説明したが、水素透過度が低いコート層は、水素ガス以外にも酸素などの気体や電解液も透過させにくく、これらの物質の透過防止にも効果がある。

実施形態 2

実施形態 2 では、本発明のアルカリ蓄電池について他の一例を説明する。なお、実施形態 2 のアルカリ蓄電池は、実施形態 1 で説明したアルカリ蓄電池とは、電槽本体に形成されるコート層のみが異なるため、重複する説明は省略する。

実施形態 2 の電槽本体は、実施形態 1 で説明した樹脂ケース 4 2 と、樹脂ケース 4 2 の内面および外面から選ばれる少なくとも 1 つの面上に形成された多層膜とを備える。そして、その多層膜は、樹脂からなる表面層と、表面層と樹脂ケース 4 2 との間に配置された金属層とを含む。すなわち、実施形態 2 の電槽本体は、樹脂ケース 4 2 をコートする多層膜が金属層を含み、その金属層は樹脂からなる表面層によって表面に露出しないようにされている。

実施形態 2 の電槽本体の一例として、樹脂ケース 4 2 の外面に多層膜 6 3 が形成された電槽本体 6 1 の一部拡大図を図 6 に示す。多層膜 6 3 は、樹脂からなる表面層 6 3 c と、表面層 6 3 c と樹脂ケース 4 2 との間に配置された金属層 6 3 b と、金属層 6 3 b と樹脂ケース 4 2 との間に配置された層 6 3 a とを備える。表面層 6 3 c は、金属層 6 3 b が露出しないようにするための層であり、たとえばナイロン樹脂やポリオレフィン樹脂によって形成できる。なお、表面層 6 3 c は、耐湿性樹脂であることが好ましい。金属層 6 3 b は、たとえばアルミニウムや鉄によって形成できる。層 6 3 a は、多層膜 6 3 と樹脂ケース 4 2 との接着性を高めるための層であり、樹脂ケース 4 2 を構成する樹脂と同じ樹脂を含むことが好ましい。たとえば、樹脂ケース 4 2 がポリプロピレンを含む場合には、ポリプロピレンによって層 6 3 a を形成できる。金属層 6 3 b の厚さは、たとえば $5\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、 $20\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。表面層 6 3 c の厚さは、たとえば $20\ \mu\text{m}$ ~ $70\ \mu\text{m}$ 程度である。また、層 6 3 a の厚さは、たとえば $20\ \mu\text{m}$ ~ $70\ \mu\text{m}$ 程度である。

電槽本体 6 1 は、実施形態 1 で説明した電槽本体 5 1 と同様に、インサート成形法や 2 色成形法で製造できる。この場合、多層膜 6 3 は、インサート成形法または 2 色成形法によって樹脂ケース 4 2 と一体化された多層膜である。なお、本発明の目的を達成できる限り、多層膜を構成する層の数に限定はない。また、図 6 では、多層膜 6 3 を樹脂ケースの外面に形成する場合について説明したが、多

層膜 6 3 を樹脂ケースの内面に形成してもよい。この場合も、インサート成形法または 2 色成形法で形成できる。

実施例

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

実施例 1 では、実施形態 1 で説明したアルカリ蓄電池の一例として、ニッケル・水素蓄電池を製造した。実施例 1 のニッケル・水素蓄電池では、図 4 に示した電槽本体 4 1 と同様の構造を有する電槽本体を用いた。

セパレータ 2 1 には、スルホン化処理したポリプロピレン不織布を用い、正極板 2 2 には水酸化ニッケルを含む正極板を用い、負極板 2 3 には水素吸蔵合金を含む負極板を用いた。電解液には、水酸化カリウムを主な溶質とする比重が 1.3 程度のアルカリ水溶液を用いた。

電槽本体の樹脂ケース 4 2 は、ポリプロピレン (P P) とポリフェニレンエーテル (P P E) とのポリマアロイを用いて、インジェクション成形法で形成した。このポリマアロイの水素透過係数は、 $4 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ であった。樹脂ケースの平均厚さは 1.5 mm とした。

この樹脂ケースに、エチレン・ビニルアルコール共重合体 (E v O H)、ポリ塩化ビニリデン (P V D C)、またはポリビニルアルコールからなるコート層を形成した。具体的には、これらの樹脂を水またはアルコールをベースにした溶媒に溶解させた溶液を、樹脂ケースの外面に塗布・乾燥する工程を繰り返すことによってコート層を形成した。なお、すべてのサンプルについて、樹脂ケースとコート層との接着性を高めるために、樹脂溶液を塗布する前に樹脂ケース表面のアンカーコート処理を行って表面を活性化した。

上記の部材を用いて、3 種類のニッケル・水素蓄電池 (容量: 6.5 A h) を作製した。また、比較サンプル A として、コート層を形成していない点のみが異なるニッケル・水素蓄電池を作製した。そして、これら 4 種類の電池について、充電状態 (S t a t e O f C h a r g e : S O C) が 80 % になるように充電したのち、65℃の雰囲気です 1 ヶ月間放置した。次に、放置後の電池について

、負極の放電リザーブ量を測定した。ここで、放電リザーブとは、正極容量よりも余分に充電された負極容量を意味する。電槽内から外部に水素が放出されると、電槽内部の水素分圧が低くなるため、水素吸蔵合金から水素が放出されて放電リザーブ量が減少すると考えられる。負極容量が減少して正極容量以下になると（すなわち放電リザーブ量が0になると）、電池の特性は大きく低下してしまう。

放電リザーブ量は以下の方法で測定した。まず、電池の電圧が1.0 Vになるまで電池を放電した。次に、電池の上部に穴をあけ電解液を補充した。次に、電槽内の電解液中にH g / H g O参照極を浸漬させた。次に、放電容量を測定しながら電池を過放電した。放電リザーブ量は、（放電リザーブ量）＝（負極の電位から参照極の電位を引いた電位差が-0.7 Vになるまでの放電容量）－（セルの電圧が0 Vになるまでの放電容量）という式で定義した。各サンプルのコート層の厚さ、放電容量の測定結果、および各コート層を構成する樹脂の水素透過係数を表1に示す。

表 1

| サンプルNo. | コート層の材料 | コート層の厚さ[μm] | 放電リザーブ量[Ah] | 水素透過係数[$\text{mol}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{Pa}$] |
|---------|---------|--------------------------|-------------|---|
| 比較サンプルA | なし | — | 2.0 | — |
| サンプル1 | EvOH | 7 | 2.4 | 8×10^{-18} |
| サンプル2 | PVDC | 5 | 2.2 | 1×10^{-17} |
| サンプル3 | PVA | 10 | 2.6 | 6×10^{-18} |

表1に示すように、コート層を形成したサンプルは、比較サンプルAに比べて放電リザーブの量が多かった。これは、放電リザーブの減少が少なかったこと、すなわち電槽内から外部に透過した水素の量が少なかったことを意味する。このように、水素透過係数が小さい樹脂からなるコート層を形成した電槽を用いることによって、水素が電槽を透過することを抑制できた。なお、樹脂溶液を塗布・乾燥してコート層を形成したのち、130℃～160℃の温度で熱処理を行ってコート層を構成する樹脂の結晶化度を高めることによって、水素の透過がさらに抑制された。

実施例 2

実施例 2 では、実施形態 1 および 2 のアルカリ蓄電池の一例として、ニッケル・水素蓄電池を製造した。

まず、多層膜を形成した。サンプル 4 の多層膜は、ポリプロピレン (PP) / エチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH) / ポリエチレン (PE) の層構造を有する。サンプル 5 の多層膜は、ポリプロピレン (PP) / Al 箔 / ナイロンの層構造を有する。実施例 1 で説明したように、EVOH は、水素透過係数が小さい樹脂である。これらの多層膜は、ロール成形またはインジェクション成形法で形成した。

次に、インサート成形法によって電槽本体を作製した。まず、上記多層膜を電槽本体の金型の中に配置した。そして、金型の中に樹脂ケースの材料である PP-PE ポリマアロイを注入することによって、樹脂ケースと、樹脂ケースの外面に一体化された多層膜とを備える電槽本体を作製した。

このようにして作製された電槽本体を用いることを除いて、実施例 1 と同様にニッケル・水素蓄電池を製造した。また、比較サンプル B として、多層膜を備えない電槽本体を用いてニッケル・水素蓄電池を製造した。そして、製造したニッケル・水素蓄電池について実施例 1 と同様の方法で、充電、放置、および放電リザーブの測定を行った。測定結果および多層膜の各層の厚さを表 2 に示す。なお、表 2 中、第 1 の層が樹脂ケースに接着している層であり、第 3 の層が表面層である。

表 2

| サンプルNo. | 多層膜の材料 第1の層／第2の層／第3の層 | 各層の厚さ [μm] | 放電リザーブ量 [Ah] |
|---------|--------------------------|---------------|-----------------|
| 比較サンプルB | 多層膜なし | — | 2.0 |
| サンプル4 | PP / EVOH / PE | 70/20/30 | 2.7 |
| サンプル5 | PP / Al箔 / ナイロン | 20/50/20 | 3.7 |

表 2 に示すように、実施形態 1 のアルカリ蓄電池であるサンプル 4、および実施形態 2 のアルカリ蓄電池であるサンプル 5 は、ともに比較サンプル B よりも放

電リザーブ量が多かった。このように、本発明のアルカリ蓄電池によれば、電槽内から外部に水素が透過することを抑制できた。

なお、実施例 1 のサンプル 1 およびサンプル 3 を、温度 65℃で高湿（湿度：80%）の雰囲気中に 1 ヶ月間放置したのち放電リザーブを測定すると、放電リザーブ量は、2.3 Ah～2.4 Ah であった。一方、実施例 2 のサンプル 4 について同様の条件で試験すると、放電リザーブ量は通常の湿度で試験した場合と変わらなかった。したがって、高湿度の環境下での使用が予測される電池は、電槽の最表面層が耐水性の高い樹脂からなることが好ましい。

また、実施例 1 および 2 では、特に大きい効果が得られる、水素透過係数が小さい樹脂（水素透過係数が $1 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下）を用いた場合について説明した。しかし、水素透過係数が $1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ の樹脂であっても、コート層の厚さを 100 μm 程度（水素透過度： $1 \times 10^{-11} \text{ mol} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ ）にすることによって十分な効果が得られる。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

以下をクレームする。

1. 電槽と前記電槽内に配置された極板群とを備えるアルカリ蓄電池であって

、
前記電槽が、樹脂ケースと前記樹脂ケースの内面および外面から選ばれる少なくとも1つの面上に形成された樹脂からなるコート層とを備え、

前記コート層の材料である前記樹脂の水素透過係数が $1 \times 10^{-1.5} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であるアルカリ蓄電池。

2. 前記樹脂が、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリルおよびポリ塩化ビニリデンからなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂であるクレーム1に記載のアルカリ蓄電池。

3. 前記樹脂ケースが、ポリプロピレンとポリフェニレンエーテルとのポリマーロイからなるクレーム1に記載のアルカリ蓄電池。

4. 前記コート層の厚さが、 $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であるクレーム1に記載のアルカリ蓄電池。

5. 前記コート層の水素透過度が、 $1 \times 10^{-1.1} \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であるクレーム1に記載のアルカリ蓄電池。

6. 前記コート層が、前記樹脂ケースの外面に形成されているクレーム1に記載のアルカリ蓄電池。

7. 前記少なくとも1つの面上に形成された多層膜を備え、前記多層膜が前記コート層を含むクレーム1に記載のアルカリ蓄電池。

8. 前記多層膜が、インサート成形または2色成形によって前記樹脂ケースと

一体化された多層膜であるクレーム 7 に記載のアルカリ蓄電池。

9. 前記多層膜が、耐水性樹脂からなる表面層を含むクレーム 7 に記載のアルカリ蓄電池。

10. 前記多層膜が、前記樹脂ケースと接する面に、前記樹脂ケースを構成する樹脂と同じ樹脂を含む層を備えるクレーム 7 に記載のアルカリ蓄電池。

11. 電槽と前記電槽内に配置された極板群とを備えるアルカリ蓄電池であって、

前記電槽が、樹脂ケースと前記樹脂ケースの内面および外面から選ばれる少なくとも 1 つの面上に形成された多層膜とを備え、

前記多層膜が、樹脂からなる表面層と前記表面層と前記樹脂ケースとの間に配置された金属層とを含むアルカリ蓄電池。

12. 前記多層膜が、前記金属層と前記樹脂ケースとの間に配置された樹脂層をさらに含むクレーム 11 に記載のアルカリ蓄電池。

13. 前記多層膜が、インサート成形によって前記樹脂ケースと一体化された多層膜であるクレーム 12 に記載のアルカリ蓄電池。

14. 前記樹脂ケースが、ポリプロピレンとポリフェニレンエーテルとのポリマアロイからなるクレーム 11 に記載のアルカリ蓄電池。

15. 前記金属層がアルミニウムからなるクレーム 11 に記載のアルカリ蓄電池。

開示の要約

本発明のアルカリ蓄電池は、電槽と電槽内に配置された極板群とを備える。その電槽は、樹脂ケースと樹脂ケースの内面および外面から選ばれる少なくとも1つの面に形成された樹脂からなるコート層とを備える。そのコート層の材料である樹脂の水素透過係数は、 $1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下である。